

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平9-143346

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 67/00	K J S		C 08 L 67/00	K J S
C 08 K 3/28			C 08 K 3/28	
5/3477	K J Z		5/3477	K J Z
// C 08 G 63/91	N L L		C 08 G 63/91	N L L
81/00	N U T		81/00	N U T
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全5頁)				

(21)出願番号 特願平7-302760

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(22)出願日 平成7年(1995)11月21日

(72)発明者 斎木 紀次

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内

(72)発明者 横溝 穂高

千葉県千葉市緑区大野台1丁目4番13号

帝人株式会社千葉研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 難燃ポリエステルブロック共重合体組成物

(57)【要約】

【課題】 ハロゲン又はリン化合物を用いることなく難燃性に優れたポリエステルブロック共重合体を得る。

【解決手段】 ポリブチレンテレフタレート及びポリエーテル及び/又はポリエスチルから成るポリエスチルブロック共重合体、硫酸アンモニウム並びにメラミン化合物からなる組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸成分及びグリコール成分の60モル%以上がテレフタル酸及びテトラメチレングリコールであるポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとし、ポリエーテル及び／又は室温(25°C)で柔軟なポリエステルをソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体(A) 100重量部、硫酸アンモニウム(B) 1~100重量部、並びにメラミン化合物(C) 1~100重量部とからなる難燃ポリエステルブロック共重合体組成物。

【請求項2】 請求項1において、メラミン化合物がメラミン及び／又はメラミンシアヌレートであることを特徴とする難燃ポリエステルブロック共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の難燃性ポリエステルブロック共重合体組成物に関する。更に詳しくは特定のポリエステルブロック共重合体に硫酸アンモニウム及びメラミン化合物を配合してなる、非ハロゲン、非リンの難燃ポリエステルブロック共重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリブチレンテレフタレートを主たる成分とするハードセグメントと、ポリエーテル及び／又は室温で柔軟なポリエステルからなるソフトセグメントとのポリエステルブロック共重合体は、耐薬品性、耐熱性などに優れた柔軟なブロックポリエステルとして知られている。

【0003】しかし、このポリエステルブロック共重合体は、難燃性が十分ではなく、例えば電気用途で使用する場合問題とされ、用途が限定される場合多かった。

【0004】ポリエステルの難燃剤として一般的に用いられているハロゲン系難燃剤及び酸化アンチモンを用いると、難燃性は向上するが破断伸度が減少し、また廃棄物により有害なダイオキシンが発生するなど公害問題を起こす虞れがあり好ましくない。

【0005】また、リン化合物を用いる難燃組成も公知であるが、この場合も燃焼時にてのリン化合物の毒性が問題とされる。

【0006】そこで、本発明者らは、伸度のある難燃組成物を得ることを目的として検討を重ねた結果、難燃剤として硫酸アンモニウムが使用できること、またこの硫酸アンモニウムを難燃剤として用いると、ポリエステルブロック共重合体の破断伸度を維持したまま難燃組成物が得られること、またこの硫酸アンモニウムはダイオキシンなどの発生もなく、又燃焼時滴下も抑えられることを見いだし、先に提案した。

【0007】しかしこの硫酸アンモニウムだけを難燃剤に用いる技術では、例えば熱水中で処理した場合、硫酸アンモニウムが溶けだし、表面に付着して電気抵抗が小

2

さくなるなど用途によっては不都合な点のあることを、その後の検討により知見した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上述の問題点を解決し、ハロゲン又はリン化合物を用いることなく難燃性に優れたポリエステルブロック共重合体組成物を得ることである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の問題点を解決すべく検討を重ねた結果、難燃剤として硫酸アンモニウムとメラミン化合物を同時に用いることにより、ハロゲンやリン化合物を用いることなく、さらに硫酸アンモニウムを大量に含有することなく難燃性の優れたポリエステルブロック共重合体組成物を得ることができること、そしてこの組成物は硫酸アンモニウムの溶出が少ないとみいだし、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち本発明は、ジカルボン酸成分及びグリコール成分の60モル%以上がテレフタル酸及びテトラメチレングリコールであるポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとし、ポリエーテル及び／又は室温(25°C)で柔軟なポリエステルをソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体(A) 100重量部、硫酸アンモニウム(B) 1~100重量部、並びにメラミン化合物(C) 1~100重量部からなる難燃ポリエステルブロック共重合体組成物である。

【0011】本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体(A)は、ジカルボン酸成分及びグリコール成分の60モル%以上がテレフタル酸及びテトラメチレングリコールであるポリブチレンテレフタレートをハードセグメントとするが、他にジカルボン酸成分としてテレフタル酸以外のベンゼン環又はナフタレン環を含む芳香族ジカルボン酸、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸、ジオール成分としてテトラメチレングリコール以外の炭素数2~12の脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール等のジオールが共重合されていてもよく、この共重合割合は、全ジカルボン酸当たり40モル%未満、好ましくは30モル%未満である。この共重合割合は、少ないほど結晶性も高く、融点も高い利点がある。一方では、共重合により柔軟になる利点もある。

【0013】この共重合割合は、本発明のブロック共重合体では特定しにくいが、結晶の融点が、150°C以上、更に好ましくは160°C以上となるような共重合割合で適用することが好ましい。

【0014】ソフトセグメントとしてポリエーテルが使用される場合、このポリエーテルとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール等の縮合した形態のポリエーテルが一般的に使用されるが、その一部にビスフェノール類などの芳香族ジオ

50

ール由来のポリエーテルを含有してもよい。特にポリテトラメチレンジコールが好ましく用いられる。ポリエーテルは分子量が400～5000、更に好ましくは600～2000のものが好ましく用いられる。

【0015】ポリエーテルをソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体に於いては、ハードセグメントとソフトセグメントの重量比は20～80対80～20で有り、好ましくは30～70対70～30である。これらハードセグメントとソフトセグメントの重量比は、ハードセグメントがこの範囲より多い場合ポリエステルブロック共重合体にする利点が少なく、ソフトセグメントが多い場合には、結晶性が低くなり、成形など困難になる。

【0016】ソフトセグメントとしてポリエステルが使用される場合、このポリエステルとしては、炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸と炭素数2～12の脂肪族ジオールからなるポリエステル、炭素数6～12の脂肪族オキシカルボン酸のポリエステル、又は炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸と炭素数5～12のジオールからなるポリエステルであって、室温(25℃)で柔軟なポリエステルが使用される。

【0017】ソフトセグメントとして用いられるポリエスルについて、「室温(25℃)で柔軟」とは、ガラス転位点が25℃以下であることであり、さらに融点が100℃未満又は非晶性のポリエスルであることが好ましい。

【0018】この為にも共重合体が好ましく使用され、又上記の相互の共重合体も当然使用可能である。

【0019】かかるポリエスルの構成成分のジカルボン酸としては芳香族ジカルボン酸のうち、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフチレンジカルボン酸が好ましく、特にフタル酸、イソフタル酸等の直線状でないジカルボン酸が好ましく、脂肪族ジカルボン酸のうち、琥珀酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸が好ましく、脂環族ジカルボン酸のうち、シクロヘキサンジカルボン酸が好ましく用いられる。

【0020】かかるポリエスルの構成成分のジオールとしては、エチレンジコール、トリメチレンジコール、テトラメチレンジコール、ヘキサメチレンジコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオールがあげられる。芳香族ジカルボン酸と組み合わせて用いるときは、特に炭素数5以上のジオールが好ましい。またジエチレンジコール、トリエチレンジコールなどのエーテル結合を有するジオールも好ましく用いられる。

【0021】共重合成分としてオキシカルボン酸を用いることもできる。オキシカプロン酸が一般的である。

【0022】就中、芳香族ジカルボン酸と炭素数5以上のジオールからなるポリエスル単位が60モル%以上

であるポリエスルが耐加水分解性に優れ、硫酸アンモニウムの量が少なくて難燃性が得られることから好ましい。

【0023】ポリエスルをソフトセグメントとするポリエスルブロック共重合体に於いては、ハードセグメントとソフトセグメントの量比は特に限定されない。

【0024】本願発明に用いられるポリエスルブロック共重合体のソフトセグメント、ハードセグメントのセグメント長は、分子量で表現して、およそ500～70

10 00が好ましく、800～5000が更に好ましい。このセグメント長は直接測定するのは困難であるが、例えば、ソフトセグメント及びハードセグメントをそれぞれ構成するポリエスルの組成と、ハードセグメントを構成する成分からなるポリエスルの融点及び得られたポリエスルブロック共重合体の融点とから、フローリーの式を用いて推定することができる。

【0025】ポリエスルブロック共重合体(A)の製造法は公知のいかなるものでもよいが、例えばポリエーテルをソフトセグメントとするものは、通常の溶融重合に於いて、エスル形成性の末端、例えばヒドロキシ、カルボキシなどの末端を持つポリエーテル化合物を通常のモノマーと同様に添加重合することにより得られる。

またポリエスルをソフトセグメントとするものは、ハードセグメントとソフトセグメントを構成する成分からなるポリエスルをそれぞれ製造し、溶融混合して融点がハードセグメントを構成するポリエスルよりも2～40℃低くなるようにする方法や、ハードセグメントを構成するポリエスル中にカプロラクトンなどの環状エスルを添加、反応させる方法などを用いて得ることができる。

【0026】ポリエスルブロック共重合体(A)は、35℃オルトクロルフェノール中で測定した固有粘度が0.6以上、好ましくは0.8～1.5のものである。これより固有粘度が低い場合は、強度が弱く、また粘度も低くて使用困難であり、本発明を適用する意味も少ないからである。

【0027】本発明においては、上述ポリエスルブロック共重合体(A)に硫酸アンモニウム(B)、及びメラミン化合物(C)を添加して難燃組成物とするのである。

【0028】この難燃剤として使用する硫酸アンモニウム(B)は、特に限定されるものではないが、ポリエスルブロック共重合体を分解するようなものが不純物として含まれるものは好ましくないのは当然である。例えば、不純物として硫酸を含む場合は着色したり分解したりするので、不純物の量は0.1重量部以下であることが好ましい。

【0029】硫酸アンモニウム(B)の粒径は、通常市販されている10～50メッシュのものをそのまま使用してもよいが、押し出した場合表面状態が悪くなること

があるので、100メッシュより細かくして用いることが好ましい場合も多い。この場合は、100~500メッシュとするのがよい。

【0030】このような硫酸アンモニウム（B）は、細かく粉碎しておいても相互に固着する所以があるので、表面を界面活性剤で処理したり、硫酸アンモニウムの粒径より小さい粒子を混合することによって、固着防止を行うことも好ましい方法である。界面活性剤としては、スルホン酸化合物が好ましく、炭素数10~30のアルキルスルホン酸、又はアルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩が例示される。界面活性剤を使用する場合には、その使用量は硫酸アンモニウムに対し0.1~10重量%である。

【0031】固着防止に用いる粒子は安定に使用できるものであれば何でもよいが、例えば無機の微粒子で、シリカ微粒子などが例示される。この粒子を使用する場合には、その使用量は硫酸アンモニウムに対して1~10重量%である。

【0032】かかる難燃剤としての硫酸アンモニウム（B）は、ポリエステルブロック共重合体100重量部に対して、1~100重量部好ましくは5~70重量部である。これより少ないと、難燃性が十分ではなく、多いと引っ張り伸度、衝撃強度が低くなる。

【0033】本発明において難燃剤として使用するもう一方の成分であるメラミン化合物（C）としては、メラミン及び／又はメラミンシアヌレートが好ましい。この使用量は1~100重量部、好ましくは5~70重量部である。このメラミン化合物も細かい方がよく、100~500メッシュのものが好ましい。

【0034】難燃性を付与するには、硫酸アンモニウムとメラミン化合物の合計が、ポリエステルブロック共重合体100重量部当たり20~50重量部程度とするのが特に好ましい。

【0035】本発明の組成物は、ポリエステルブロック共重合体と硫酸アンモニウム及びメラミン化合物を溶融混合することにより得ることができる。例えば押出機を用い、押出して製造される。この押出し温度は、通常融点以上、例えば160°Cから260°C、好ましくは180~240°Cである。これより高い温度では、硫酸アンモニウムの分解や、この分解物に起因するポリエステルの分解などが起こるためであり、又低い温度では、溶融できないことが多いのである。

【0036】かくして得られる本発明の組成物は、ポリエステルブロック共重合体と硫酸アンモニウム、メラミン化合物以外にも安定剤、補強材、顔料、染料、核剤、滑剤その他添加物を含有していてもよく、また、他のポリマーとの混合物であってもよい。混合物として加えることのできるポリマーとしては、例えば、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルやエチレン、（メタ）

アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン等の共重合体が例示される。これらの添加物やポリマーの量は、本発明の組成物100重量部に対し、0.01~50重量部である。

【0037】

【実施例】実施例により本発明を詳述する。なお、実施例中「部」とは「重量部」を示す。

【0038】【参考例1】イソフタル酸ジメチル175部、セバシン酸ジメチル23部、ヘキサメチレングリコール140部をジブチル錫ジアセテート触媒でエステル交換反応後、減圧下に重締合して、固有粘度1.06、DSC法によって結晶の溶融に起因する吸熱ピークを示さない非晶性のポリエステルを得た。このポリエステルに、別途同様に重締合して得た固有粘度0.98のポリブチレンテレフタレートのチップを乾燥して、107部添加し、240°Cで更に45分間反応させたのち、フェニルfosfon酸を0.1部添加して、反応を停止させた。このポリエステルブロック共重合体を取り出しチップ化して原料とした。このチップの融点は190°Cで、固有粘度は1.03であった。

【0039】【参考例2】イソフタル酸ジメチル125部、セバシン酸ジメチル54部、ヘキサメチレングリコール140部をジブチル錫ジアセテート触媒でエステル交換反応後、減圧下に重締合して、固有粘度1.06のポリエステルを得た。

【0040】【参考例3】テレフタル酸ジメチル44部、テトラメチレングリコール40部、分子量1500のポリテトラメチレングリコール50部を、チタニウムテトラブトキシド触媒で、通常の溶融重締合反応により、240°Cで重合して、固有粘度1.24のポリエステルブロック共重合体を得た。

【0041】【実施例1】参考例1のポリエステルブロック共重合体100部に、200メッシュの金網を通る硫酸アンモニウム15部とメラミンシアヌレート15部を押出機のホッパーより投入し、220°Cで押出した。この組成物を、押出被覆成形により220°Cで、0.5mm銅の撚り線に0.3mmの厚みに被覆して被覆電線とした。この被覆電線をISO6722の45°斜め試験に準じた方法でテストしたが、火を取り除くと同時に被覆電線の火も消えた。この際の煙は、臭素化ビスフェノール-Aのポリカーボネートであるファイヤーガード（帝人化成社製）と酸化アンチモンで難燃化した場合（比較例3）に比べ明らかに少なかった。

【0042】実施例において押し出して得られた被覆電線は、平滑であった。

【0043】成形温度を250°Cとした結果、成型品の色が茶色くなつたが、難燃性は変化がなかつた。

【0044】

【表1】

実施例番号	ポリマー(部)	硫酸アンモニウム(部)	メラミン化合物(部)	被覆電線の燃焼性	引張強度(MPa)	伸度(%)
2	参考例2のポリマー 100	20	メラミン 10	直ちに消火 (煙少ない)	1.6	130
3	参考例3のポリマー 100	15	メラミンシ アヌレート 15	直ちに消火 (煙少ない)	1.7	140
4	S1001 100	10	メラミンシ アヌレート 20	直ちに消火 (煙少ない)	2.5	70

【0045】[実施例2~4] 参考例2、3、またはポリカプロラクトンを使用したポリエスチルブロック共重合体であるペルブレンS1001（東洋紡績（株）社製：表中、S1001と略記）を使用し、硫酸アンモニウムの量及びメラミン化合物の量を表1のとおりとした組成物を得、難燃性、物性を測定した。結果を表1に示す。

【0046】[実施例5~7および比較例1~3] 参考*

*例1のポリエスチルブロック共重合体に、ポリテトラメチレンテレフタレート、硫酸アンモニウム及びメラミン化合物を添加して表2に記載の組成となるよう組成物を得、実施例1と同様の被覆電線として燃焼性を調べた。結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

実施例番号	参考例1のポリマー(部)	PBT(部)	硫酸アンモニウム(部)	メラミン(部)	難燃性
5	70	30	5	2.5	5秒後消火 (煙少ない)
6	40	60	10	2.0	直ちに消火 (煙少ない)
7	90	10	25	1.0	3秒後消火 (煙少ない)
比較例1	90	10	30	0	燃え続ける (クランプまで)
比較例2	70	30	0	3.5	同上
比較例3	70	30	(下記難燃剤)		直ちに消火 (煙多い)

比較例3の難燃剤：臭素化ビスフェノールAのポリカーボネート（帝人化成（株）製
(商標名：ファイヤーガード)) 20部
三酸化アンチモン 10部

【0048】

【発明の効果】本発明を実施する事により、柔軟で伸度があり且つ十分な難燃性を有する組成物が得られ、燃焼した際の煙、有毒ガス発生が少なく、滴下がない等の特

※性がある。本発明の組成物は、硫酸アンモニウムの含有量が従来技術と比べて少ないとから、熱水中の使用においても硫酸アンモニウムの溶出が少なく電線等の用途に好適に使用することができる。